第27卷 第4期 2015年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.4 Jul. 2015

锻造态316LN不锈钢在模拟压水堆一回路水中的初期氧化行为

郭跃岭[1,2] 韩恩厚[1,2] 王俭秋[2]

1. 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心 北京 100083;
2. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室 沈阳 110016

摘要：利用扫描电镜 (SEM)、X射线光电子谱技术 (XPS)、和X射线衍射 (XRD) 技术，分析了国产锻造态316LNSS在加氢高温高压水中浸泡480 h后表面氧化膜的形貌和化学成分。结果表明，氧化膜最外层主要分布两种不同尺寸的氧化物颗粒，大尺寸氧化物 (~1 mm) 分布较为稀疏，而小尺寸氧化物 (200~300 nm) 分布非常紧密；锻造态316LNSS表面形成外层富Fe、内层富Cr的双层结构氧化膜，外层氧化膜主要由Fe_3O_4和少量氢氧化物 ($Ni(OH)_2$和CrOOH等) 组成，内层氧化膜主要由富Cr尖晶石结构氧化物组成。同时讨论了316LNSS在模拟压水堆一回路水中的氧化机制。

关键词：核电材料 不锈钢 锻造 氧化膜 腐蚀 高温高压水

中图分类号：TG174 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)04-0313-08

Initial Oxidation Behavior of Forged 316LN Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water

GUO Yueling[1,2], HAN En-Hou[1,2], WANG Jianqiu[2]

1. National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

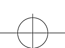
Abstracts: Forged 316LNSS has been selected as the main pipe line material used in the third generation nuclear power plants. The oxide scale formed on the forged 316LNSS after immersion in high temperature pressurized water with 2.3 mg/L of dissolved hydrogen (DH) was studied using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results showed that a double-layer oxide scale was grown on 316LNSS. The outer Fe-rich layer was composed of Fe_3O_4 and hydroxides (mainly $Ni(OH)_2$ and CrOOH) and the inner layer was composed of Cr-enriched spinel oxides. The mechanism of oxide scale formation was also discussed.

Key words: nuclear material, stainless steel, forging, oxide film, corrosion, high temperature pressurized water

1 前言

核电材料的长期服役行为直接关系到核电站运行的安全性和高效性，材料的腐蚀问题应该引起足够的重视[1,2]。第三代核电技术AP1000主管道采用316LN超低碳控氮奥氏体不锈钢整体锻造成形，核

定稿日期：2014-09-15
基金项目：国家科技重大专项课题项目 (2011ZX06004-009) 资助
作者简介：郭跃岭，男，1990年生，硕士生
通讯作者：韩恩厚，E-mail: ehhan@imr.ac.cn，研究方向为高温高压水环境中材料的腐蚀与防护和断裂化学与材料的环境损伤行为与机理
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.268



电站运行过程中主管道内承载着高温高压且含有放射性的水介质，服役环境苛刻，且服役期间不可替换，因而非常有必要研究主管道材料在高温高压水中的腐蚀行为。

不锈钢和镍基合金等核电结构材料在压水堆环境中 (高温高压水) 服役时，最基本的腐蚀形式是氧化过程，同时也与其他环境失效过程 (如应力腐蚀(SCC)) 密切相关。Wang 等[3]研究发现样品表面划伤位置的氧化速率较大 (氧化膜较厚，致密性较差)，在外力作用下会优先破裂，引起SCC裂纹的萌生。很多的研究表明，不锈钢在高温高压水中的氧化行为受到显微组织结构[4,5](晶粒尺寸、晶界结构等)、水化学条件[6-8](溶氧量 (DO)、溶氢量 (DH) 和 pH 值等) 和应力/应变状态[9,10]的综合影响。Ziemniak 等[11]研究认为304不锈钢在260 ℃、加氢水环境中遵循抛物线型氧化规律，同时金属发生非选择性氧化形成双层氧化膜，氧化膜主要由尖晶石结构氧化物组成。

压水堆一回路的冷却剂 (轻水) 因辐照分解而产生一定量的氢和氧，因而冷却剂中保持一定量的氢能够有效抑制冷却剂的辐照分解，同时冷却剂水化学条件的改变能够影响金属的氧化速率以及表面氧化膜的形貌和成分[12-14]。彭青姣等[8]研究认为溶解氢对不锈钢在高温高压水中生长的外层氧化膜物相组成没有明显影响，但能影响氧化膜的化学成分和氧化速率，Terachi 等[6]也得到类似的实验结果。

鉴于目前国内外关于锻造态不锈钢在高温高压水中的腐蚀与SCC行为的研究相对较少[15,16]，本文则对锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水环境中初期氧化行为进行了系统的分析，并讨论了不锈钢在加氢高温高压水中的氧化机制，研究目的是从材料的抗腐蚀性能角度，为我国AP100核电站主管道的生产工艺优化提供数据支持。

2 实验方法

实验用材料为国产核级316LNSS，实验之前进行锻造处理，锻造比为4，随后进行固溶处理 (实际核电主管道在锻造后也需要进行固溶处理)，具体的加工和热处理工艺以及其化学成分参考文献[17]，电子探针微区分析 (EPMA) 表明实验用316LNSS不存在Fe，Cr，Ni和Mo等化学元素的偏析现象。实验所用样品的尺寸均为10 mm×10 mm×1 mm。

电子背散射衍射(EBSD) 技术结合了显微组织和晶体学的分析，可用来表征316LNSS晶界结构、晶体的取向和残余应变的分布等。EBSD样品的制备：利用水砂纸逐级打磨至2000 #；再依次用粒度为2.5 和1.5 μm的金刚石抛光膏进行机械抛光；最后进行电解抛光处理，抛光液为 20% $HClO_4$ + 80% CH_3COOH (体积比)，电解抛光的参数为：直流25 V、2 A、20~25 s。利用FEI XL30FEG 型扫描电镜(SEM)进行EBSD扫描，样品台与水平面倾斜70°，扫描步长为7 μm，分析系统自动给出扫描区域的晶体取向图。利用由TSL公司提供的OIM分析软件对得到的数据进行分析。

腐蚀实验所用样品均在边缘处打孔以方便悬挂，然后用水砂纸打磨至2000 #，再用粒度为2.5 μm的金刚石抛光膏进行机械抛光，最后超声清洗后干燥备用。浸泡实验在动态高温高压水循环系统中完成，釜体及循环回路均为316L不锈钢材质，浸泡溶液模拟压水堆一回路水环境 (即核电主管的实际道服役环境)：在超纯水中加入 1500 mg/L B (H_3BO_3) 和2.3 mg/L Li ($LiOH·H_2O$)，所用的药品均为分析纯级别的试剂。经水循环电导率稳定后，在循环水中通入高纯N_2，使入口处溶液的DO低于2 g/L，然后再在储水罐中通入高纯H_2，控制入口处溶液中DH为2.3 mg/L。实验所用溶液pH值为6.8(300 ℃，计算值)，而300 ℃时纯水的pH值为5.7，因而溶液在300 ℃时呈碱性。试验温度为300 ℃，压力为10 MPa，保温时间 (不包括升温和降温的时间) 为480 h。样品取出后用干净的滤纸吸干表面多余的水分，并将样品放置在干燥箱中，并及时进行氧化产物的分析。

利用SEM观察试样表面氧化膜的形貌，并采用自带的能量散射谱 (EDS) 分析氧化物的化学成分。利用D/Max 2400型X射线衍射仪 (XRD) 鉴定样品表面氧化膜的物相，选择Cu *K*α发射源，靶电压40 KV，扫描步长为0.05°。利用ESCALAB 250型光电子能谱仪 (XPS) 测定氧化膜的化学成分与深度分布：采用1486.6 eV的Al *Kα*激发，功率为150 W，通能为50.0 eV；采用Ar离子溅射研究沿氧化膜深度方向的元素分布信息，溅射面积为2 mm×2 mm，信号收集面积为直径0.5 mm的光斑，Ar离子溅射的速率为0.1 nm/s(相对于Ta_2O_5)，分别记录下不同溅射深度下的各元素衍射信息。利用XPSPEAK 4.1软件对Ni 2p2/3、Cr 2p2/3、Fe 2p2/3和O 1s谱进行分峰处理，以得到相应的化合态信息，其中采用C 1s的峰值 (285.0 eV) 校正合金元素和氧元素的峰位漂移。分峰时采用Gaussian-Lorentzian峰形和Shirley背底，元素价态和其可能的化合物存在形式根据相关文献[17,18]来确定，如表1所示。

3 实验结果

3.1 显微组织和残余应变

实验用国产锻造态316LNSS为单相奥氏体不锈钢，在室温的力学性能为：屈服强度$\sigma_{0.2}$=275 MPa，抗拉强度σ_b=574 MPa，断裂延伸率59%，断面收缩率82%。316LN SS的金相显微组织和材料内部夹杂物如图1所示，可以看出材料内部存在大量的孪晶，且晶粒尺寸不均匀；夹杂物的数量很少，且尺寸很小 (~3 mm)，根据EDS-SEM结果，夹杂物主要是含Al和Ca的氧化物。

图2是EBSD观察的结果。由EBSD提供的参数，晶粒平均取向差 (GAM) 表征晶粒内部的残余应变的大小及其分布，如图2a所示，其中黑色线代表晶界，可以看出整体上锻造态316LNSS的残余应变较低且分布较为均匀。图2b表示晶粒尺寸的分布，统计出其平均晶粒尺寸为144.86 μm。从[001]极图 (PF) 中可以看出，锻造态试样内部晶粒取向均匀，不存在明显的织构。

3.2 氧化膜形貌

图3是浸泡实验后锻造态316LNSS表面氧化膜

表1 XPS峰所对应的标准结合能[17,18]

Table 1 Binding energies of XPS-peaks of standards[17,18]

Element	Detailed XPS spectra(± 0.2 eV)					
Fe 2p2/3	Peak	Fe^0	Fe^{2+}	Fe^{3+}		
	E_B / eV	707.0	709.3	711		
Ni 2p2/3	Peak	Ni^0	Ni(II)	$Ni(OH)_2$	Ni^0_{Sat}	$Ni(II)_{Sat}$
	E_B / eV	852.8	854.9	856.1	858.5	861.6
Cr 2p2/3	Peak	Cr(III)	CrOOH	Cr^0		
	E_B / eV	576.6	577.4	574.1		
O 1s	Peak	O^{2-}	OH^-			
	E_B / eV	530.3	531.5			

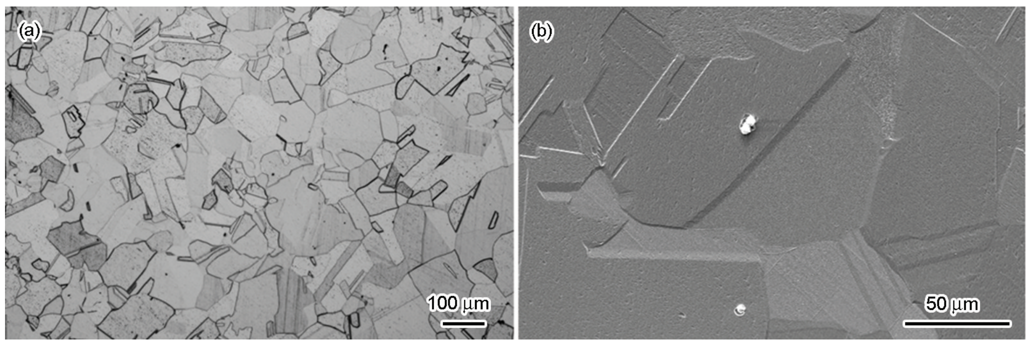


图1 国产锻造态316LNSS的金相显微组织和材料内部夹杂物

Fig.1 OM images of microstructure of domestic forged 316LNSS (a) and inclusions (b)

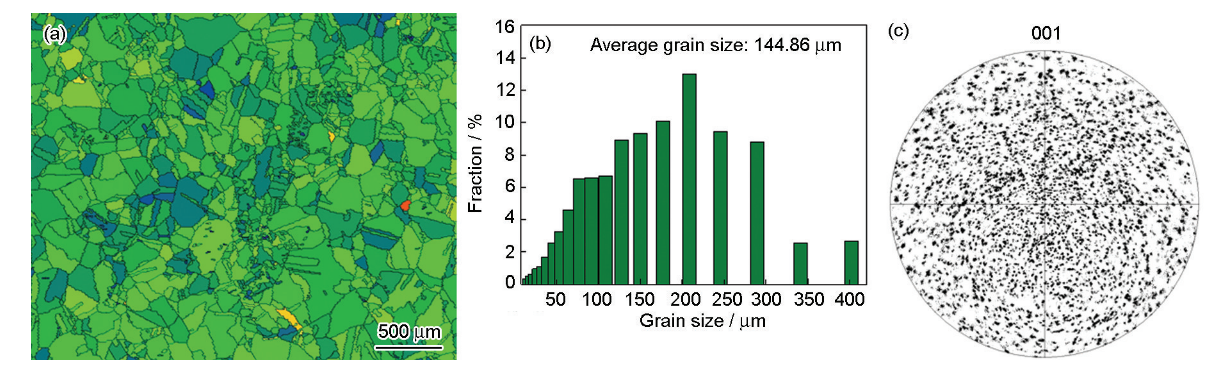


图2 316LNSS的EBSD观察结果

Fig.2 EBSD results of 316LNSS: (a) grain average misorientation (GAM), (b) grain size distribution, (c) [001] pole figure (PF)

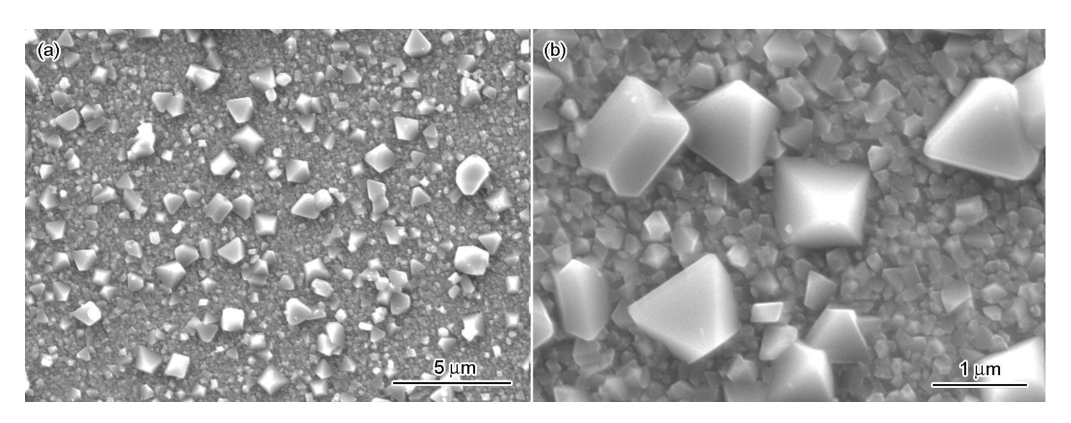


图3 锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面氧化膜的SEM像

Fig.3 SEM images of oxide films grown on forged 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water (a) and the magrified image (b)

的SEM形貌：浸泡480 h后基体已经被氧化物颗粒完全覆盖；样品表面随机分布着两种尺寸不同的氧化物颗粒，均为多面体状，最外层的氧化物尺寸较大 (~1 mm)，排列疏松，而尺寸较小 (200~300 mm) 的氧化物排布较为紧凑。

3.3 氧化膜的化学成分

图4给出了表面氧化膜XRD的分析结果。XRD谱相分析所用的PDF (The Powder Diffraction File) 卡片分别为JCPDS 33-0397 (基体)、JCPDS 34-0140 ($FeCr_2O_4$) 和 JCPDS 19-0629 (Fe_3O_4)。结果表明，锻造态316LNSS表面氧化膜均主要由尖晶石结构氧化物 M_3O_4 (M=Ni、Cr、Fe，如 $FeCr_2O_4$ 和 Fe_3O_4 等) 组成，但由于氧化膜很薄且这几种尖晶石氧化物的衍射峰的2θ角相差很小[19]，因而难以确定尖晶石氧化物的具体形式，其他研究也发现不锈钢在高温高压水中的长期腐蚀产物为尖晶石相[8,11]。另外，300 ℃时的Ni-Cr-Fe-H_2O体系的E-pH图也表明316LNSS在高温高压水 (300 ℃) 中表面可能形成尖晶石结构的氧化物[20]。

图5是由XPS得到的锻造态316LNSS表面氧化膜的化学成分，并将氧含量降至溅射0 s时氧含量50%的位置定义为氧化膜和基体的有效界面，图5中溅射至氧化膜/金属界面的时间为1724 s，溅射速率为0.1 nm/s (相对于 Ta_2O_5)，因而氧化膜的有效厚度为172.4 nm。同时可以看出，氧化膜表现出了外层富Fe、内层富Cr (相对于316LNSS基体) 的双层结构特征，这与彭青姣等[8]利用EDS-TEM观察到的结果一致。

图6给出了不同溅射时间的Fe 2p3/2谱的分峰的结果：在溅射0 s时，Fe主要以Fe^{3+}形式存在，同时还有少量的Fe^{2+}，其对应的化合物可能是Fe_3O_4；溅射30 s时分成2个主要的峰，分别与Fe^{3+}和Fe^{2+}相对应，且Fe^{2+}含量明显增加；溅射1680 s时出现明显的Fe^0

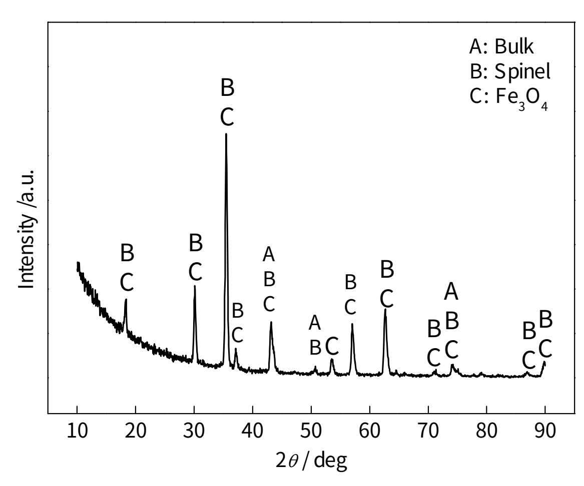


图4 锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面氧化膜的XRD谱

Fig.4 XRD spectrum of oxide film grown on forged 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water

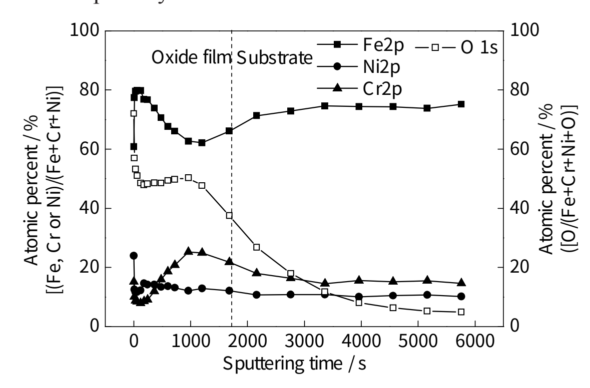
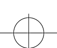


图5 锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面氧化膜的化学成分

Fig.5 Chemical compositions of oxide film grown on forged 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water

峰，说明已经溅射到接近基体的区域，可以明显的看到此时原始态样品表面的氧化膜中仍存在Fe^{2+}，结合XRD结果 (图4)，可以认为氧化膜内层的Fe主要



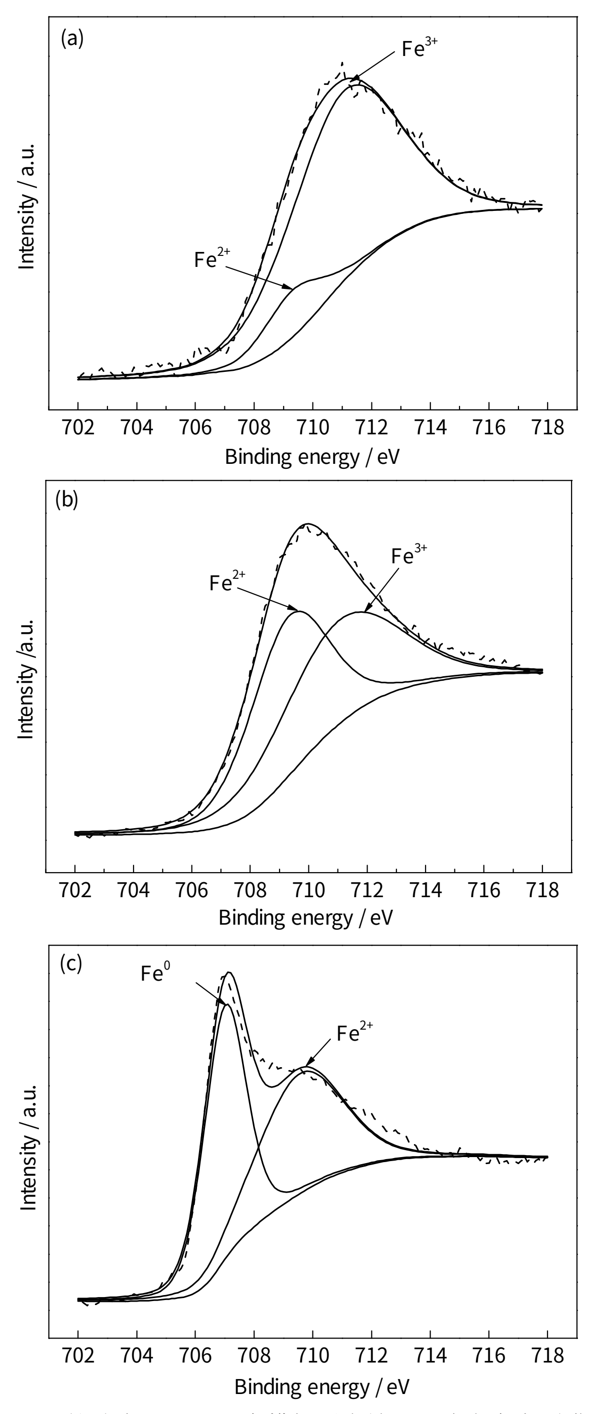


图6 锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面膜中Fe 2p2/3谱线在不同溅射时间的分峰结果

Fig.6 Detailed XPS spectra of Fe 2p2/3 of the oxide film formed on the forged 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water at 0 s (a), 30 s (b) and 1680 s (c)

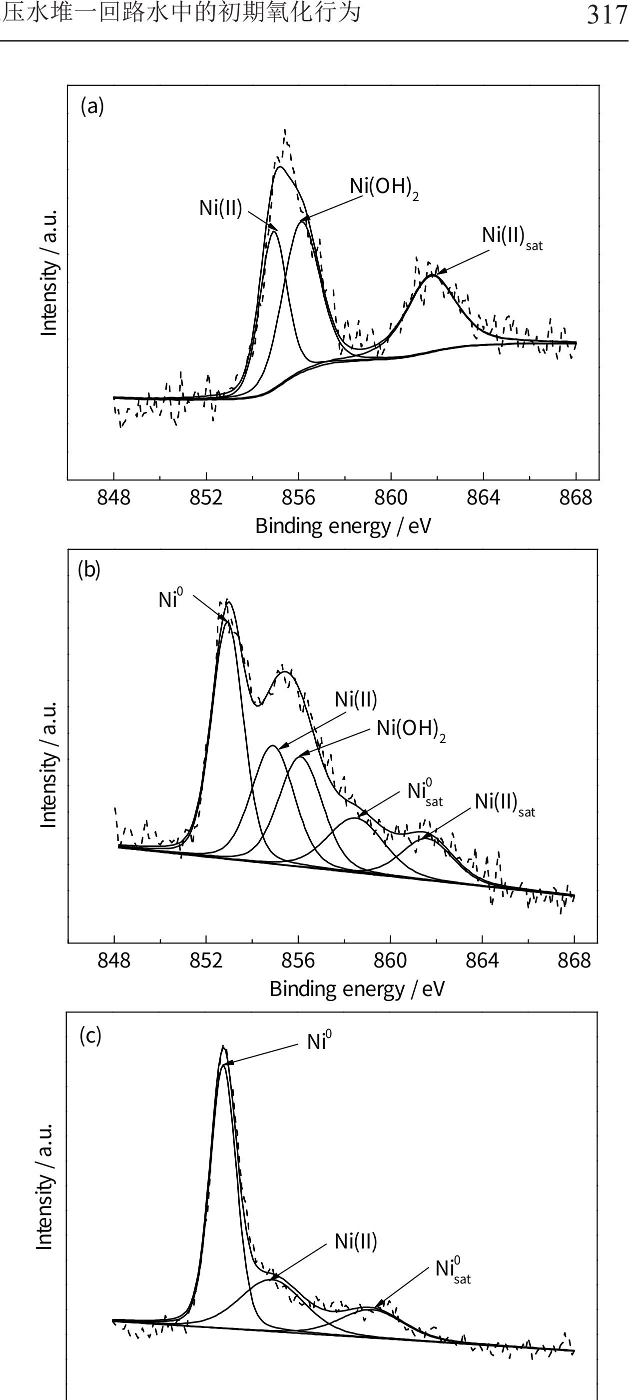


图7 锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面膜中Ni 2p2/3谱线在不同溅射时间的分峰结果

Fig.7 Detailed XPS spectra of Ni 2p2/3 of the oxide film formed on forged 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water at different sputtering times 0 s (a), 30 s (b)and 1680 s (c)

以尖晶石结构氧化物形式 ($Fe(Cr、Ni)_2O_4$) 存在。

图7给出了不同溅射时间的Ni 2p3/2谱的分峰结果。溅射0 s时，Ni主要以$Ni(OH)_2$和Ni(II) 形式存在，其中Ni(II)与含镍尖晶石结构氧化物相对应，如$NiFe_2O_4$和$NiCr_2O_4$等。溅射30 s时，除了$Ni(OH)_2$和Ni(II)外，Ni还以Ni^0的形式存在。随溅射时间的增加，Ni^0含量逐渐增加，$Ni(OH)_2$含量逐渐降低，溅射至1680 s时，$Ni(OH)_2$对应的峰已经消失，Ni此时主要以Ni(II) 和Ni^0形式存在。

图8给出了不同溅射时间的Cr 2p3/2谱的分峰结果。Cr 2p3/2谱在0和30 s时分成2个主要的峰：一个与CrOOH中Cr^{3+}相对应；另外一个与尖晶石氧

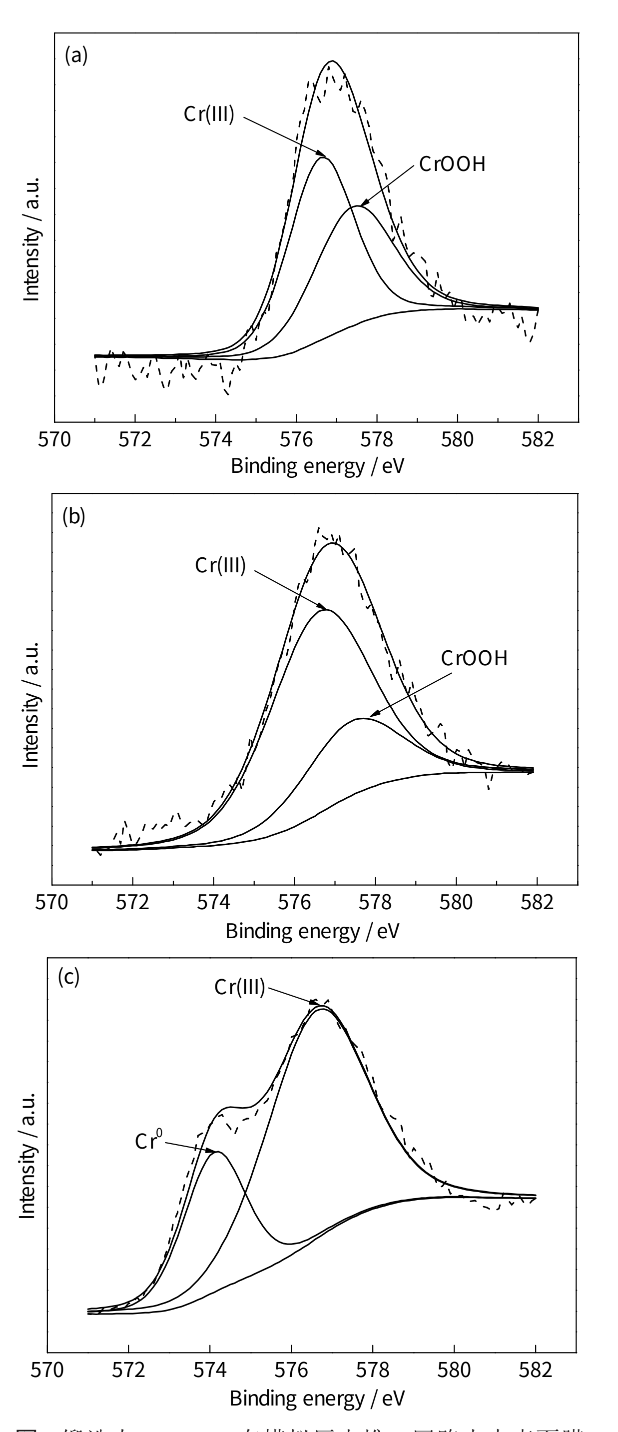


图8 锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面膜中Cr 2p2/3谱线在不同溅射时间的分峰结果

Fig.8 Detailed XPS spectra of Cr 2p2/3 of the oxide film formed on 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water at 0 s (a), 30 s (b) and 1680 s (c)

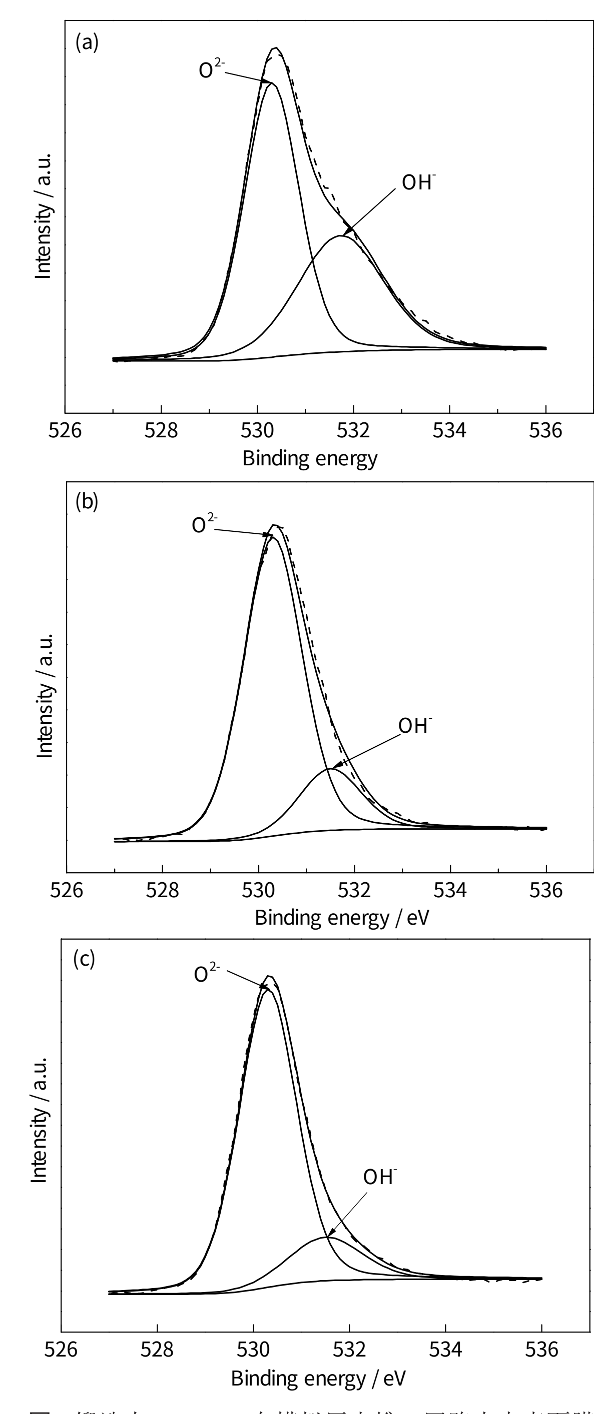


图9 锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面膜中O 1s谱线在不同溅射时间的分峰结果

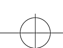
Fig.9 Detailed XPS spectra of O 1s of the oxide film formed on the forged 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water at 0 s (a), 30 s (b) and 1680 s (c)

化物中Cr(III) 相对应，且溅射30 s时Cr(III) 高于0 s时的含量。在1680 s时Cr 2p3/2谱分成Cr^0和Cr (III) 2个主要的峰，随溅射时间的增加，CrOOH含量逐渐减少，且Cr^0含量逐渐增加，表明已经基本溅射到基体。

图9给出了不同溅射时间的O 1s谱分峰处理的结果。结果表明，O均以O^{2-}和OH^-存在，只是在不同溅射时间各自所占的比例不同。总体而言，随溅射时间的增加，OH^-含量逐渐减小，O^{2-}含量逐渐增加。

4 讨论

锻造态316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面生成外层富Fe、内层富Cr的双层结构氧化膜 (图



5和3)，其示意图如图10所示，双层结构氧化膜的形成可能与内层和外层氧化膜遵循不同的生长机制有关。通常认为，不锈钢在高温高压水中表面形成氧化膜外层的生长机制为溶解再沉淀机制，氧化膜内层的生长属于固态生长机制[20,21]。另外，氢氧化物在氧化膜表面富集的现象也证实了外层氧化膜的形成属于溶解再沉淀机制[22,23]。

金属在溶液中的钝化过程是从溶液中阴离子，特别是OH^-的吸附开始的。相关研究[8,20,23]表明，不锈钢等Fe-Cr-Ni合金在模拟核电一回路水中表面氧化膜的形成过程主要依赖于合金元素Fe、Cr和Ni的扩散。对于在氧化物中的扩散速率，Fe＞Ni＞＞Cr[23,24]，因而Cr由于扩散较慢被氧化且稳定在内层中，逐渐形成富Cr的尖晶石结构氧化物，构成氧化膜的内层，而Fe因扩散较快而与溶液中的合金元素离子(实验回路由316L不锈钢组成，因而溶液中存在大量的Fe，Cr和Ni等合金元素的离子) 共同沉积而形成外层氧化物。另外，有文献[25]指出，只有样品表面溶液中的金属离子饱和时，大颗粒氧化物才能生长。对于本文中所用的动态的高温高压水循环系统，样品与溶液间金属离子饱和的稳定界面的形成需要一定的时间，因而大颗粒氧化物的生长可能会落后于内层氧化物的生长，从而分布在外层。根据相关文献[20, 24]的热力学计算 (300 ℃的E-pH图) 的结果，$FeCr_2O_4$的稳定E-pH范围最宽，因此，再根据本文中的XRD (图4) 和XPS (图5~8) 分析结果及相关文献[20,24,26]的研究结果，可以认为316LNSS在DH为2.3 mg/L的高温高压水中的内层氧化膜主要由$FeCr_2O_4$组成，外层氧化物由Fe_3O_4组成，同时还存在有少量的氢氧化物 ($Ni(OH)_2$和CrOOH等)。

需要指出的是，许多研究[6,8]表明，高温高压水溶液中DH含量主要从热力学角度影响腐蚀产物的稳定性，进而影响金属的氧化速率，所以实际运行的核电站应严格控制DH浓度。Kim等[27]研究发现，在含有200 g/L O_2和20 g/L H_2的高温高压水中，316不锈钢表面最外层氧化物颗粒尺寸较小且排列紧密，而在150 g/L H_2和15 g/L O_2条件下，最外层氧化物颗粒的尺寸较大，且排列疏松，且在第2种水化学条件下氧化膜较薄，表明316不锈钢的氧化速率较小。彭青姣等[8]研究指出，在氧分压足够低时 (＜2 g/L)，溶液中溶解的氢促进了铁离子的释放，因而金属的腐蚀速率随DH的增加而增大 (0 mg/L≤DH≤3.7 mg/L)。本文中316LNSS在高DH条件下 (DH=2.3 mg/L)，不锈钢循环水回路和样品受到腐蚀而释放出大量的Fe^{2+}和Fe^{3+}，影响了Fe_3O_4的形核和生长的动力学过程，这可能也是亚稳态Fe_3O_4形成的重要原因。

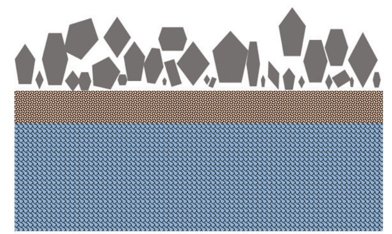


图10 316LNSS在模拟压水堆一回路水中表面双层结构氧化膜的示意图

Fig.10 Schematic view of double-layer oxide model of film on 316LNSS after immersion in simulated PWR primary water

5 结论

(1) 在DH为2.3 mg/L的高温高压水浸泡480 h后，锻造态316LNSS样品表面主要分布两种不同尺寸的氧化物颗粒，大尺寸氧化物 (~1 mm) 分布较为稀疏，而小尺寸氧化物 (200~300 nm)分布非常紧密。

(2) 锻造态316LNSS在模拟核电一回路水中表面生成外层富Fe、内层富Cr的双层结构氧化膜，外层氧化膜主要由Fe_3O_4和少量氢氧化物 ($Ni(OH)_2$和CrOOH等) 组成，内层氧化膜主要由富Cr尖晶石结构氧化物组成。

参考文献

[1] Zinkle S J, Was G S. Materials challenges in nuclear energy [J]. Acta Mater., 2013, 61(3): 735

[2] 韩恩厚. 核电站关键材料在微纳米尺度上的环境损伤行为研究——进展与趋势 [J]. 金属学报, 2011, 47(7): 769

[3] Wang S, Shoji T, Kawaguchi N. Initiation of environmentally assisted cracking in high-temperature water [J]. Corrosion, 2005, 61(2): 137

[4] Kim J, Kim D, Suwas S, et al. Grain-size effects on the high-temperature oxidation of modified 304 austenitic stainless steel [J]. Oxid. Met., 2013, 79(3): 239

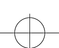
[5] Tan L, Sridharan K, Allen T R. The effect of grain boundary engineering on the oxidation behavior of Incoloy alloy 800H in supercritical water [J]. J. Nucl. Mater., 2006, 348(3): 263

[6] Terachi T, Totsuka N, Yamada T, et al. Influence of dissolved hydrogen on structure of oxide film on Alloy 600 formed in primary water of pressurized water reactors [J]. J. Nucl. Sci. Technol., 2003, 40 (7): 509

[7] Kumai C S, Devine T M. Influence of oxygen concentration of 288 ℃ water and alloy composition on the films formed on Fe-Ni-Cr alloys [J]. Corrosion, 2007, 63(12): 1101

[8] 彭青姣, 张志明, 王俭秋等. 溶解氢对316L不锈钢在模拟压水堆一回路水中氧化行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32 (3): 217

[9] Cissé S, Laffont L, Lafont M, et al. Influence of localized plasticity on oxidation behaviour of austenitic stainless steels under primary water reactor [J]. J. Nucl. Mater., 2013, 433(1): 319



[10] Lozano-Perez S, Kruska K, Iyengar I, et al. The role of cold work and applied stress on surface oxidation of 304 stainless steel [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 78

[11] Ziemniak S E, Hanson M. Corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water [J]. Corros. Sci., 2002, 44(10): 2209

[12] 韩恩厚, 王俭秋, 吴欣强等. 核电高温高压水中不锈钢和镍基合金的腐蚀机制 [J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1379

[13] Kuang W, Wu X, Han E-H. The oxidation behaviour of 304 stainless steel in oxygenated high temperature water [J]. Corros. Sci., 2010, 52(12): 4081

[14] Kuang W, Wu X, Han E-H. Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on 304 stainless steel in high temperature water [J]. Corros. Sci., 2012, 63: 259

[15] 张利涛, 王俭秋. 国产锻造态核级管材316L不锈钢在高温高压水中的应力腐蚀裂纹扩展行为 [J]. 金属学报, 2013, 49(8): 911

[16] Andresen P L, Morra M M. IGSCC of non- sensitized stainless steels in high temperature water [J]. J. Nucl. Mater., 2008, 383(1): 97

[17] Guo Y, Han E-H, Wang J Q. Effects of forging and heat treatments on the microstructure and oxidation behavior of 316LN stainless steel in high temperature water [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2015, 31(4): 403

[18] Moulder J F, William F S, Peter E S. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. USA: Perkin-Elmer Corporation, 1992

[19] Zhang Z, Wang J Q, Han E-H. Characterization of different surface states and its effects on the oxidation behaviors of Alloy 690TT [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(4): 353

[20] Liu X, Wu X, Han E-H. Effect of Zn injection on established surface oxide films on 316L stainless steel in borated and lithiated high temperature water [J]. Corros. Sci., 2012, 65: 136

[21] Stellwag B. The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water [J]. Corros. Sci., 1998, 40 (2): 337

[22] Huang F, Wang J Q, Han E-H, et al. Short-time oxidation of Alloy 690 in high-temperature and high-pressure steam and water [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(6): 562

[23] Sun H, Wu X, Han E-H, et al. Effects of pH and dissolved oxygen on electrochemical behavior and oxide films of 304SS in borated and lithiated high temperature water [J]. Corros. Sci., 2012, 59: 334

[24] Liu X, Han E-H, Wu X. Effects of pH value on characteristics of oxide films on 316L stainless steel in Zn-injected borated and lithiated high temperature water [J]. Corros. Sci., 2014, 78: 200

[25] Lister D H, Davidson R D, Mcalpine E. The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water [J]. Corros. Sci., 1987, 27(2): 113

[26] Soma Y, Kato C, Yamamoto M. Multilayered surface oxides within crevices of type 316L stainless steels in high-temperature pure water [J]. Corrosion, 2014, 70(4): 366

[27] Kim Y J. Characterization of the oxide film formed on type 316 stainless steel in 288 ℃ water in cyclic normal and hydrogen water chemistries [J]. Corrosion, 1995, 51(11): 849

